(1) Veröffentlichungsnummer: 0 589 301 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 93114540.3

2 Anmeldetag: 10.09.93

(1) Int. Cl.5: **C07D** 277/56, C07D 231/14, C07D 333/38, C07D 335/02, A01N 43/78, A01N 43/10, A01N 43/18, A01N 43/56

Priorität: 21.09.92 DE 4231517

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.03.94 Patentblatt 94/13

 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

71 Anmelder: BASF Aktlengesellschaft Carl-Bosch-Strasse 38 D-67063 Ludwigshafen(DE)

© Erfinder: Eicken, Karl, Dr. Am Huettenwingert 12 D-6706 Wachenheim(DE) Erfinder: Koenig, Hartmann, Dr. Albert-Einstein-Allee 16 D-6703 Limburgerhof(DE)

Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.

Von-Gagern-Strasse 2 d-6148 Heppenheim(DE) Erfinder: Lorenz, Gisela, Dr. Erlenweg 13

D-6730 Neustadt(DE)

Carbonsäureanillde, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.

(57) Carbonsäureanilide der Formel I

in der die Sübstituenten die folgende Bedeutung haben:

ggf. subst. Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyl, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy oder Phenyl;

Α einer der Reste A1 bis A5

$$R^{1}$$
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{5}

mit

R¹ Wasserstoff oder Alkyl;

R² Halogen oder Alkyl;

R³ Alkyl oder Halogenalkyl;

n 1 oder 2,

Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Carbonsäureanilide der Formel I

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

5

10

15

20

25

30

35

40

50

R C₃-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;

C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können;

Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;

A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:

$$R^{1}$$
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{5}

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- R² Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;
- R³ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
- n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt, wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht,
- ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und
 - R3 Methyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
 - R³ Difluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en- 1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen
 - R3 Chlordifluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- R³ Trifluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex- 1-en-1-yl, 2-isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-

1-en-1-yl, 6-isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere Botrytis.

Aus der Literatur sind N-(2-Methylphenyl)-3-methylthiophen-2-carbonsäureamid, N-(2-Methylphenyl)-2,5-dimethylthiophen-3-carbonsäureamid und N-(2-Methylphenyl)-1,3,5-trimethylpyrrazol-4-carbonsäureamid als fungizide Wirkstoffe bekannt (DE-A 27 01 091; Pestic. Biochem. Physiol., 25(2), 188-204 (1986)).

Außerdem werden in der nachveröffentlichten Anmeldung WO-A 93/11,117 die vom den Verbindungen I ausgenommenen Pyrazolcarbonsäureanilide als fungizid wirksam beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem Wirkungsspektrum.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

10

30

40

Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Ma erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill, 1977) in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III umsetzt.

Hal—CO—A +
$$\longrightarrow$$
 NH₂ NH—CO—A

II III

Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder Brom. Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 °C bis 50 °C.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calziumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calziumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calziumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiumamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und Calziumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methyllithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylmagnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin und N-Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht.

Besonders bevorzugt werden Triethylamin und Pyridin verwendet.

Die Basen werden im allgemeinen in äquimolarem Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt. Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-%, oder - im Falle der Verwendung von tertiären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10

mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel II und III sind bekannt oder können analog zu den bekannten Verbindungen synthetisiert werden (Helv. Chim. Acta, 60, 978 (1977); Zh. Org. Khim., 26, 1527 (1990); Heterocycles 26, 1885 (1987); Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 2160 (1982); THL 28, 593 (1987); THL 29, 5463 (1988)).

Verbindungen I, in denen A für ein 2-Aminothiazol A4 steht, erhält man besonders vorteilhaft dadurch. daß man zunächst aus eine 2-Halogen-thiazol-5-carbonsäurehalogenid der Formel IV und einem Anilin der Formel III das entsprechende N-Phenyl-2-halogenthiazol-5-carbonsäureamid V herstellt und V anschließend mit Ammoniak zum entsprechenden Carbonsäureanilid 1.4 umsetzt.

10

35

50

55

Hal' und Hal2 stehen jeweils für Halogenatome wie Chlor, Brom und Jod, wobei in der Position Hal1 Chlor und in der Position Hal² Chlor und Brom bevorzugt sind.

Die Umsetzung von V mit Ammoniak erfolgt in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C, bei einem Überdruck von 1 bis 200 atm., vorzugsweise 5 bis 50 atm. in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methyleton, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Alkohole wie Ethanol und Isopropanol.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

٧

Als Katalysatoren kommen beispielsweise Phenylsulfonsäure und Hydroxybenzoesäure in Betracht.

Der Katalysator wird im allgemeinen in Mengen von 0,1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise von 0,5 mol-% bis 5 mol-%, bezogen auf V eingesetzt.

Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

C2-C12-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 1-Ethyloctyl, 2-Ethyloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, Hexyl, Heptyl und 1-Methylheptyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C2-C12-Alkoxy wie Ethoxy und geradkettiges oder verzweigtes Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes C2-C10-Alkoxy wie Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylpropoxy, 1toxy, 3-Methylbutoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexyloxy, 1-Methylpentyloxy, 2-Methylpentyoxy, 3-Methylpentyloxy, 4-Methylpentyloxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy 1-Ethyl-2-methylpropoxy, n-Heptyloxy, 1-Methylhexyloxy, 2-Methylhexyloxy, 3-Methylhexyloxy, 4-Methylhexyloxy, 5-Methylhexyloxy, 1-Ethylpentyloxy, 2-Ethylpentyloxy, 1-Propylbutoxy, Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 1-Ethylhexyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Propylpentyloxy, 2-Propylpentyloxy, Nonyloxy, 1-Methyloctyloxy, 2-Methyloctyloxy, 1-Ethylheptyloxy, 2-Ethylheptyloxy, 1-Propylhexyloxy, 2-Propylhexyloxy, Decyloxy, 1-Methylnonyloxy, 2-Methylnonyloxy, 1-Ethyloctyloxy, 2-Ethyloctyloxy, 1-Propylheptyloxy und 2-Propylheptyloxy, insbesondere Ethoxy, Propyloxy, 1-Methylethoxy, Butyloxy, 1-Methylpropyloxy, 2-Methylpropyloxy, 1,1-Dimethylethoxy, Pentyloxy, Hexyloxy und 2-Ethylhexyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Trichlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluormethyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

C₃-C₁₂-Alkenyl wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl und Dodecenyl, besonders gradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl. 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Me-thyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-hexenyl, 2-Methyl-2-hexenyl, 1-Methyl-3-hexenyl, 2-Methyl-3hexenyl, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl, 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2heptenyl, 2-Methyl-2-heptenyl, 1-Methyl-3-heptenyl, 2-Methyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-hexenyl, 2-Ethyl-2-hexenyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl, 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethyl-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, insbesondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl, 2,3-Dichlor-2-propenyl, 2,3,3-Trichlor-2-propenyl;

5

10

15

20

25

30

35

40 '

45

50

55

yloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 3-Pentenylox yloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 3-Methyl-2-pentenyloxy, 4-Methyl-2pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 3-Methyl-3-pentenyloxy, 4-Methyl-3pentenyloxy, 1-Methyl-4-pentenyloxy, 2-Methyl-4-pentenyloxy, 3-Methyl-4-pentenyloxy, 4-Methyl-4pentenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-1methyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-hexenyloxy, 2-Methyl-2-hexenyloxy, 1-Methyl-3-hexenyloxy, 2-Methyl-3-hexenyloxy, 1-Ethyl-2-pentenyloxy, 2-Ethyl-2-pentenyloxy, 1-Ethyl-3-pentenyloxy, 2-Ethyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-heptenyloxy, heptenyloxy, 1-Methyl-3-heptenyloxy, 2-Methyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-hexenyloxy, 2-Ethyl-2-hexenyloxy, 1-Ethyl-3-hexenyloxy, 2-Ethyl-3-hexenyloxy, 1-Methyl-2-octenyloxy, 2-Methyl-2-octenyloxy, 1-Methyl-3-octenyloxy, 2-Methyl-3-octenyloxy, 1-Ethyl-2-heptenyloxy, 2-Ethyl-2-heptenyloxy, 1-Ethyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-octenyloxy, 2-Ethyl-2-octenyloxy, 1-Ethyl-3-octenyloxy und 2-Ethyl-3-octenyloxy, insbesondere 2-Propenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenylory, 3-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy und 1-Methyl-2-pentenyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyloxy, 2,3-Dichlor-2-propenyloxy und 2,3,3-Trichlor-2-propenyloxy;

C₃-C₆-Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;

C₃-C₆-Alkinyloxy wie 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, 2-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 4-Pentinyloxy, 1-Methyl-3-butinyloxy, 2-Methyl-3-butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, 1-Ethyl-2-propinyloxy, 2-Hexinyloxy, 3-Hexinyloxy, 4-Alkinyloxy, 5-Hexinyloxy, 1-Methyl-2-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy, 2-Methyl-3-pentinyloxy, 3-Methyl-4-pentinyloxy, 4-Methyl-3-pentinyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butinyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butinyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butinyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butinyloxy, 1-Ethyl-3-butinyloxy, 2-Ethyl-3-butinyloxy und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyloxy, vorzugsweise 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyloxy, 3-Chlor-2-butinyloxy und 4-Chlor-3-butinyloxy;

C₃-C₇-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C₄-C₇-Cycloalkenyl wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C₃-C₇-Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können; oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 2

Cyclopentenyloxy, 3-Cyclopentenyloxy, 1-Cyclohexenyloxy, 2-Cyclohexenyloxy, 3-Cyclohexenyloxy, 1-Cycloheptenyloxy, 2-Cycloheptenyloxy, 3-Cycloheptenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

- Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:
 - C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;
 - C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt:
 - C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt;

10

15

40

45

50

55

- C₁-C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;
- C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;
- oder C₁-C₄-Halogenalkylthio, besonders C₁-C₂-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio.

steht für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R1 Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl wie vorstehend genannt;
- R² Halogen wie vorstehend genannt oder C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;
- R3 C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt oder C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;
- n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt, wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R3 Methyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- R3 Difluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclo

hept-1-en-1-yl steht oder in denen

- R3 Chlordifluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- R³ Trifluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex- 1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl

loxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten für die folgenden Reste stehen:

- R¹ Wasserstoff oder Methyl;
- R² Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;
- R³ Methyl

10

30

50

oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt, wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen der R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten für die folgenden Gruppen stehen:

- R¹ Wasserstoff oder Methyl;
- R² Chlor oder Methyl;
- R³ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;
- n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,
- wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind außerdem:

- Verbindungen I, in denen
 - R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.
- Verbindungen I, in denen
 - A für A1, A3, A4 oder A5 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

- A für A1, A3, A4 oder A5 steht und
- R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

- A für A1, A3, A4 oder A5 und
- R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.
- Verbindungen I, in denen
- 35 A für A1 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

- A für A1 steht und
- R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyc- lohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und
- 40 insbesondere Verbindungen I, in denen
 - A für A1 steht und
 - R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.
 - Verbindungen I, in denen
 - A für A3 und
- 45 R² für Chlor oder Methyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

- A für A3,
- R² für Chlor oder Methyl und
- R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclopexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht,

insbesondere Verbindungen I, in denen

- A für A3.
- R² für Chlor oder Methyl und
- R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclopent-2-en-1-yl oder Phenyl steht.
- Verbindungen I, in denen
 - A für A4 und
 - R³ für Methyl oder Trifluormethyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

	A für A4,
	R ³ für Methyl oder Trifluormethyl und
	R für iso-Butyl, sekButyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl
	oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und
	insbesondere Verbindungen I, in denen
5	•
	A für A4,
	R ³ für Methyl oder Trifluormethyl und
	R für iso-Butyl, sekButyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.
	- Verbindungen I, in denen
10	A für A5 und
	R ³ für Methyl oder Trifluormethyl steht,
	vorzugsweise Verbindungen I, in denen
	A für A5,
	R ³ für Methyl oder Trifluormethyl und
15	R für iso-Butyl, sekButyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy
	steht und
	insbesondere Verbindungen I, in denen
	A für A5,
	R ³ für Methyl oder Trifluormethyl und
20	R für iso-Butyl, sekButyl, 2-Ethylbutyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.
	Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Tabellen A bis E zusam-
	mengestellt.
	mongosom.
26	
30	
35	
55	
40	
	·
45	
50	
55	

Tabelle A

 $\begin{array}{c}
R \\
NH - CO - S
\end{array}$ I.1

10 R

5

20

i-C₃H₇ n-C₃H₇ n-C₄H₉ sec.-C₄H₉

> i-C₄H₉ tert.-C₄H₉

n-C₅H₁₁ sec-C₅H₁₁

n-C₆H₁₃ n-C₇H₁₅

sec.-C₇H₁₅
1-Methylvinyl
2-Methylvinyl

Allyl

2-Methylallyl
2-Ethylallyl

1-Methylallyl 1-Ethylallyl

1-Methyl-2-butenyl 1-Ethyl-2-butenyl

> 1-Isopropyl-2-butenyl 1-n-Butyl-2-butenyl

1-Methyl-2-pentenyl
1,4-Dimethyl-2-pentenyl

Propargyl 2-Butinyl 3-Butinyl

Ethoxy Propoxy

1-Methylethoxy

50 n-Butoxy 1-Methylpropoxy

55

		R
		2.

2-Methylpropoxy 1,1-Dimethylethoxy n-Pentyloxy

n-Hexyloxy

2-Ethylhexyloxy

2-Propenyloxy

2-Butenyloxy

2-Methyl-2-propenyloxy

2-Pentenyloxy

3-Pentenyloxy

3-Chlor-2-propenyloxy

2,3-Dichlor-2-propenyloxy

2,3,3-Trichlor-propenyloxy

2-Propinyloxy

2-Butinyl-oxy

3-Butinyl-oxy

1-Methyl-2-propinyloxy

Cyclopropyl

Cyclobutyl

Cyclopentyl

Cyclohexyl

3-Cyclopentenyl

1-Cyclopentenyl

3-Cyclohexenyl

1-Cyclohexenyl

Cyclopentyloxy

Cyclohexyloxy

3-Cyclopentenyloxy

3-Cyclohexenyloxy

Phenyl

2-Fluorphenyl

50

45

10

15

20

25

30

35

40

Tabelle B

5

10 $(R^1)_n$ R 5-CH₃ 1-C3H7 5-CH₃ n-C3H7 5-CH₃ n-C₄H₉ 15 5-CH₃ sec.-C4H9 5-CH₃ i-C4H9 5-CH₃ tert.-C4H9 5-CH₃ 20 n-C5H11 5-CH₃ sec-C5H11 5-CH₃ n-C6H13 5-CH₃ n-C7H15 25 5-CH₃ sec.-C7H15 5-CH₃ Ethoxy 5-CH₃ Propoxy 5-CH₃ 1-Methylethoxy 5-CH₃ 30 n-Butoxy 5-CH3 1-Methylpropoxy 5-CH₃ 2-Methylpropoxy 5-CH₃ 1,1-Dimethylethoxy 35 5-CH₃ n-Pentyloxy 5-CH₃ n-Hexyloxy 5-CH₃ Cyclopentyl 5-CH₃ Cyclohexyl 40 5-CH₃ 3-Cyclopentenyl 5-CH₃ 1-Cyclopentenyl 5-CH₃ 3-Cyclohexenyl 5-CH₃ 1-Cyclohexenyl 45 5-CH₃ Cyclopentyloxy 5-CH₃ Cyclohexyloxy 5-CH₃ 2-Cyclopentenyloxy 4,5-(CH₃)₂ i-C₃H₇ 50 4,5-(CH₃)₂ n-C3H7

	(R ¹ ·) _n	R
	4,5-(CH ₃) ₂	n-C ₄ H ₉
5	4,5-(CH ₃) ₂	secC ₄ H ₉
	4,5-(CH ₃) ₂	i-C ₄ H ₉
	4,5-(CH ₃) ₂	tertC ₄ H ₉
10	4,5-(CH ₃) ₂	n-C ₅ H ₁₁
	4,5-(CH ₃) ₂	sec-C ₅ H ₁₁
	4,5-(CH ₃) ₂	n-C ₆ H ₁₃
	4,5-(CH ₃) ₂	n-C ₇ H ₁₅
15	4,5-(CH ₃) ₂	secC7H15
	4,5-(CH ₃) ₂	Ethoxy
	4,5-(CH ₃) ₂	Propoxy
20	4,5-(CH ₃) ₂	1-Methylethoxy
	4,5-(CH ₃) ₂	n-Butoxy
	4,5-(CH ₃) ₂	1-Methylpropoxy
	4,5-(CH ₃) ₂	2-Methylpropoxy
25	$4,5-(CH_3)_2$	1,1-Dimethylethoxy
	4,5-(CH ₃) ₂	n-Pentyloxy
	4,5-(CH ₃) ₂	n-Hexyloxy
30	4,5-(CH ₃) ₂	Cyclopentyl

Tabelle C

 $\begin{array}{c|c}
R^2 & R^a \\
NH & CO & S & R^b
\end{array}$

5.0	Tab	1-2	
Ra	Rb	R ²	R
Н	н	C1	i-C ₃ H ₇
Н	H	Cl	n-C ₃ H ₇
н	H	Cl	n-C ₄ H ₉
Н	H	Cl	secC4H9
Н	Н	Cl	i-C ₄ H ₉
Н	Н	Cl	tertC4H9
Н	Н	Cl	n-C5H11
Н	H	Cl	sec-C ₅ H ₁₁
н	Н	Cl	n-C ₆ H ₁₃
Н	Н	Cl	n-C7H15
Н	Н	Cl	secC7H ₁₅
Н	Н	Cl	Ethoxy
н	Н	Cl	Propoxy
н	Н	Cl	1-Methylethoxy
н	Н	Cl	n-Butoxy
н	Н	Cl	1-Methylpropoxy
Н	Н	Cl	2-Methylpropoxy
Н	Н	Cl	1,1-Dimethylethoxy
Н	H	C1	n-Pentyloxy
Н	Н	Cl	n-Hexyloxy
Н	Н	Cl	Cyclopentyl
Н	Ħ	Cl	Cyclopentenyl
Н	Н	Cl	Cyclohexyl
H	Н	Cl	Phenyl
н	Н	CH ₃	i-C ₃ H ₇
Н	Н	CH ₃	n-C ₃ H ₇
H	Н	CH ₃	n-C4H9
Н	Н	CH ₃	secC4H9
Н	H	CH ₃	i-C4H9
H	Н	СН3	tertC4H9
Н	Н	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁

	Ra	Rp	R ²	R	
	н	н	CH ₃	sec-C ₅ H ₁₁	
5	Н	Н	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	
	Н	н	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	
	н	Н	CH ₃	secC7H15	
	Н	н	CH ₃	Ethoxy	
10	н	Н	CH ₃	Propoxy	
	Н	н	CH ₃	1-Methylethoxy	
	н	Н	CH ₃	n-Butoxy	
	Н	н	CH ₃	1-Methylpropoxy	······································
15	Н	Н	CH ₃	2-Methylpropoxy	
	н	Н	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	
	Н	Н	CH ₃	n-Pentyloxy	
	Н	Н	CH ₃	n-Hexyloxy	
20	н	н	CH ₃	Cyclopentyl	
	н	Н	CH ₃	Cyclopentenyl	
	н	н	CH ₃	Cyclohexyl	
	н	н	CH ₃	Phenyl	
25	CH ₃	Н	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
	CH ₃	Н	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
	CH ₃	Н	CH ₃	n-C ₄ H ₉	
	CH ₃	н	CH ₃	secC ₄ H ₉	
30	CH ₃	Н	CH ₃	i-C ₄ H ₉	
	CH ₃	Н	CH ₃	tertC4H9	
	CH ₃	Н	CH ₃	n-C5H11	
	CH ₃	н .	CH ₃	sec-C ₅ H ₁₁	
35	CH ₃	Н	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	
	CH ₃	н	CH ₃	n-C7H15	
	CH ₃	Н	CH ₃	secC7H ₁₅	
40	CH ₃	H	CH ₃	Ethoxy	<u> </u>
40	CH ₃	Н	CH ₃	Propoxy	
	CH ₃	н	CH ₃	1-Methylethoxy	
	CH ₃	н	CH ₃	n-Butoxy	
45	CH ₃	Н	CH ₃	1-Methylpropoxy	
70	CH ₃	н	CH ₃	2-Methylpropoxy	
	CH ₃	н	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy	
	СН3	н	CH ₃	n-Pentyloxy	
50	CH ₃	н	CH ₃	n-Hexyloxy	Marine and
50	CH ₃	Н	CH ₃	Cyclopentyl	
			-		

Ra	Rb	R ²	R	ψ
CH ₃	Н	CH ₃	Cyclopentenyl	
CH ₃	н	CH ₃	Cyclohexyl	
CH ₃	Н	CH ₃	Phenyl	

Tabelle D

$$\begin{array}{c|c}
R & R^3 & N \\
NH - CO & S & NH_2
\end{array}$$

R ³	R
CF ₃	i-C ₃ H ₇
CF ₃	n-C ₃ H ₇
CF ₃	n-C ₄ H ₉
CF ₃	secC ₄ H ₉
CF ₃	i-C ₄ H ₉
CF3	tertC4H9
CF ₃	n-C5H11
CF3	secC ₅ H ₁₁
CF3	n-C ₆ H ₁₃
CF ₃	n-C7H15
CF ₃	secC7H ₁₅
CF ₃	1-Methylvinyl
CF ₃	2-Methylvinyl
CF ₃	Allyl
CF ₃	2-Methylallyl
CF ₃	2-Ethylallyl
CF ₃	1-Methylallyl
CF ₃	1-Ethylallyl
CF ₃	1-Methyl-2-butenyl
CF ₃	1-Ethyl-2-butenyl
CF ₃	1-Isopropyl-2-butenyl
CF ₃	1-n-Buty1-2-buteny1
CF ₃	1-Methy1-2-penteny1
CF ₃	1,4-Dimethyl-2-pentenyl
CF ₃	Propargyl
CF ₃	2-Butinyl
CF ₃	3-Butinyl
CF ₃	Ethoxy
CF ₃	Propoxy
CF ₃	1-Methylethoxy

<u> </u>		R
CF ₃	1	n-Butoxy
CF:	}	1-Methylpropoxy
CF:	3	2-Methylpropoxy
CF:		1,1-Dimethylethoxy
10 CF:	3	n-Pentyloxy
CF	3	n-Hexyloxy
CF	3	2-Ethylhexyloxy
CF	3	2-Propenyloxy
15 CF	3	2-Butenyloxy
CF	3	2-Methyl-2-propenyloxy
CF	3	2-Pentenyloxy
CF	3	3-Pentenyloxy
20 CF	3	3-Chlor-2-propenyloxy
CF	3	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
CF	3	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
CF	3	2-Propinyloxy
25 CF	3	2-Butinyl-oxy
CF	3	3-Butinyl-oxy
CF	3	1-Methyl-2-propinyloxy
CF	3	Cyclopropyl
30 CF	3	Cyclobutyl
CF	3	Cyclopentyl
CF	3	Cyclohexyl
CF	3	3-Cyclopentenyl
35 CF	3	1-Cyclopentenyl
CF	3	3-Cyclohexenyl
CF	73	1-Cyclohexenyl
CI	73	Cyclopentyloxy
40 CI	73	Cyclohexyloxy
ÇI	73	3-Cyclopentenyloxy
Ci	F ₃	3-Cyclohexenyloxy
CI	43	i-C ₃ H ₇
45 CI	H ₃	n-C ₃ H ₇
** <u> </u>	Н3	n-C4H9
 	Н3	secC ₄ H ₉
}	Н3	i-C4H9
<u></u>	Н3	tertC4H9
· · · ·	Н3	n-C ₅ H ₁₁

	R ³	R
	CH ₃	secC ₅ H ₁₁
5	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅
	CH ₃	secC ₇ H ₁₅
10	CH ₃	Ethoxy
	CH ₃	Ргорожу
	CH ₃	1-Methylethoxy
15	CH ₃	n-Butoxy
15	CH ₃	1-Methylpropoxy
	CH ₃	2-Methylpropoxy
	CH ₃	1,1-Dimethylethoxy
20	CH ₃	n-Pentyloxy
	CH ₃	n-Hexyloxy
	CH ₃	Cyclopentyl
25	CH ₃	Cyclopentenyl
20	CH ₃	Cyclohexyl
	CH ₃	1-Ethylpropoxy
	CH ₃	Cyclopentyloxy
30	CH ₃	3-Cyclohexenyloxy
	CH ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
	CHF ₂	Phenyl
35	CHF ₂	2-Fluorphenyl

Tabelle E

R3	R
CF ₃	i-C ₃ H ₇
CF ₃	n-C ₃ H ₇
CF ₃	n-C4H9
CF ₃	secC4H9
CF3	1-C ₄ H ₉
CF ₃	tertC ₄ H ₉
CF ₃	n-C ₅ H ₁₁
CF3	secC ₅ H ₁₁
CF ₃	n-C ₆ H ₁₃
CF ₃	n-C7H ₁₅
CF ₃	secC7H ₁₅
CF ₃	1-Methylvinyl
CF3	2-Methylvinyl
CF ₃	Allyl
CF ₃	2-Methylallyl
CF ₃	2-Ethylallyl
CF ₃	1-Methylallyl
CF ₃	1-Ethylallyl
CF ₃	1-Methyl-2-butenyl
CF ₃	1-Ethyl-2-butenyl
CF ₃	1-Isopropyl-2-butenyl
CF ₃	1-n-Buty1-2-butenyl
CF ₃	1-Methyl-2-pentenyl
CF ₃	1,4-Dimethy1-2-penteny1
CF ₃	Propargyl
CF ₃	2-Butiny1
CF3	3-Butiny1
CF ₃	Ethoxy
CF ₃	Ргорожу
CF ₃	1-Methylethoxy
CF ₃	n-Butoxy

	R3	R
5	CF ₃	1-Methylpropoxy
	CF ₃	2-Methylpropoxy
	CF ₃	1,1-Dimethylethoxy
	CF ₃	n-Pentyloxy
	CF ₃	n-Hexyloxy
10	CF ₃	2-Ethylhexyloxy
	CF ₃	2-Propenyloxy
	CF ₃	2-Butenyloxy
	CF ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
15	CF ₃	2-Pentenyloxy
	CF ₃	3-Pentenyloxy
	CF ₃	3-Chlor-2-propenyloxy
22	CF ₃	2,3-Dichlor-2-propenyloxy
20	CF ₃	2,3,3-Trichlor-propenyloxy
	CF ₃	2-Propinyloxy
	CF ₃	2-Butinyl-oxy
25	CF ₃	3-Butinyl-oxy
25	CF ₃	1-Methyl-2-propinyloxy
	CF3	Cyclopropyl
	CF ₃	Cyclobutyl
20	CF ₃	3-Cyclopenteny1
30	CF ₃	1-Cyclopentenyl
	CF ₃	3-Cyclohexenyl
	CF ₃	Cyclopentyloxy
35	CF ₃	3-Cyclopentenyloxy
30	CF ₃	3-Cyclohexenyloxy
	CH ₃	i-C ₃ H ₇
	CH ₃	n-C ₃ H ₇
40	CH ₃	n-C ₄ H ₉
40	CH ₃	secC ₄ H ₉
	CH ₃	i-C ₄ H ₉
	CH ₃	tertC4H9
45	CH ₃	n-C5H11
-	CH ₃	secC ₅ H ₁₁
	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
	CH ₃	n-C7H15
50	CH ₃	secC7H ₁₅
-	CH ₃	Ethoxy

	\mathbb{R}^3	R
	CH ₃	Propoxy
5	СН3	1-Methylethoxy
	СН3	n-Butoxy
	СН3	1-Methylpropoxy
	СН3	2-Methylpropoxy
10	СН3	1,1-Dimethylethoxy
	CH ₃	n-Pentyloxy
	CH ₃	n-Hexyloxy
	CH ₃	Cyclopentenyl
15	CH ₃	1-Ethyl-propoxy
	CH ₃	Cyclopentyloxy
	CH ₃	2-Cyclohexenyloxy
	CH ₃	2-Methyl-2-propenyloxy
20	CHF ₂	i-C ₃ H ₇
	CHF ₂	n-C ₃ H ₇
	CHF ₂	n-C ₄ H ₉
	CHF ₂	secC ₄ H ₉
25	CHF ₂	i-C ₄ H ₉
	CHF ₂	tertC ₄ H ₉
	CHF2	n-C5H11
	CHF ₂	secC ₅ H ₁₁
30	CHF ₂	n-C ₆ H ₁₃
	CHF ₂	n-C7H15
	CHF ₂	secC7H ₁₅
	CHF ₂	Ethoxy
35	CHF ₂	Propoxy
	CHF ₂	1-Methylethoxy
	CHF ₂	n-Butoxy
	CHF ₂	1-Methylpropoxy
40	CHF ₂	2-Methylpropoxy
	CHF ₂	1,1-Dimethylethoxy
	CHF ₂	n-Pentyloxy
	CHF ₂	n-Hexyloxy
45	CHF ₂	Cyclopentenyl
	CHF ₂	Cyclohexyl
	CHF ₂	1-Ethyl-propoxy
	CHF ₂	Cyclopentyloxy
50	CHF ₂	2-Cyclohexenyloxy

R ³	R
CHF ₂	2-Methyl-2-propenyloxy
CHF ₂	Phenyl
CF ₃	2-Fluorphenyl
CH ₃	Phenyl
CH ₃	2-Fluorphenyl
CHF ₂	Phenyl
CHF ₂	2-Fluorphenyl

15

5

10

Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mlkrozid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachsemulsionen, Tonemulsionen, Schlichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlschmierstoffe, Bohröle, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorhum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (z.B. Avocado, Cinnamonum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover corps).

Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen: Straphylococcus aureus, Escherichia coli, Klebsielle pneumoniae, Citrobacter freundii, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Desulfovibrio desulfuricans, Streptoverticillium rubrireticuli, Aspergillus niger, Aspergillus versicolor, Penicillium funiculosum, Penicillium expansum, Penicillium glaucum, Paecilomyces varlotii, Trichoderma viride, Chaetomium globosum, Aspergillus amstelodami, Phoma pigmentovora, Phoma violacea, Aureobasidium pullulans, Saccharomyces cerevisiae, Alternaria tenuis, Stemphylium macrosporoideum, Cladosporium herbarum, Cladosporium reslnae, Candida albicans, Trichophyton mentagrophytes, Geotrichum candidans, Monilia sitophila, Scenedesmus quadricauda, Chlorella vulgaris, Nostoc muscorium, Oscillatoria limosa und Anabaena constricta.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

Beispiele für solche Zübereitungen sind:

10

15

20

40

45

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 7 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-α-pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geelgnet ist;
 - II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol ÖlsäureN-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
 - III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.
 - IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphtalin-α-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
 - VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 6, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit:
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenosulfonsäure harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
 - IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew. -Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehydKondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls:
 - X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Dlisobutylnaphthalln-α-sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethylammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhält-5 nis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol

5 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril

Methylenbisthiocyanat

Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat

Mercaptobenzthiazol

1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze

10 Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids

2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol

2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on

Trihydroxymethyl-nitro-methan

Glutardialdehyd

15 Chloracetamid

Polyhexamethylenbisguanide

5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze

3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiadiazin-2-thion

Hexahydrotriazin

20 N,N-Methylolchloracetamid

2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on

Oxazolidine

Bisoxazolidine

2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane

25 Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid

Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid

Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid

Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid

Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid

30 Benzyl-dimethyl-alkyl-(C₁₂-C₁₈)-ammoniumchlorid

Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid

Cetylpyridiniumchlorid

Cetylpyridiniumbromid

Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid

35 Laurylpyridiniumchlorid

Laurylpyridiniumbisulfat

Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid

Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid

n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid

40 (Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆)

Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniumethylsulfat n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid

(Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄)

Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid

45 Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:

50 1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin

Dimethylolharnstoff

Tetramethylolacetylendiharnstoff

Dimethylolglyoxalmonourein

Hexamethylentetramin

55 Glyoxal

Glutardialdehyd

N-Methylol-chloracetamid

1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin

1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin Imidazolidinylharnstoff

1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid

1,3-Bis-(\$-ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin

1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin

1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan

2-Brom-2-nitropropandiol

1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]

10 4,4-Diaminodiphenoxypropan

2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol

Sorbinsäure und ihre Salze

p-Hydroxybenzoesäure und ihre Ester und Salze

Zink-2-pyridinethiol-N-oxid

15 2-[(Hydroxylmethyl)amino]-ethanol

Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid)

5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol

Thio-bis-(4-chlorphenol)

o-Phenyl-phenol

20 Chlormethyl-dijodmethylsulfon

p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal

Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

1. N-(2-(1-Methylethyl)phenyl)-1-methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureamid

30

35

40

45

50

65

a) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester

Zu einer Lösung von 1,38 g Methylhydrazin in 30 ml Ethanol tropft man bei -35 bis -40 °C 7,20 g Ethoxymethyl-4,4,4-trifluoracetessigsäureethylester und rührt 1 Stunde bei 0 °C und 1 h bei 40 °C nach. Nach Verdampfen des Lösungsmittel isoliert man 6,02 g Kristalle vom Fp. 52 - 54 °C, der zu 85 % aus dem obigen Ester und zu 15 % aus 1-Methyl-5-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester besteht.

b) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure

Zu 7,4 g Natriumhydroxid in 187 ml Wasser gibt man 41,5 g des obigen Rohprodukts aus a) setzt 3 ml Ethanol zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren von wenig Rückstand säuert man das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure auf pH 3 an. Nach Absaugen des Produkts, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen isoliert man 29,0 g der obigen Säure vom Fp. 201 - 202 °C.

c) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure-2'-sec.-butylanilid

Zu einer Lösung von 2,91 g der Säure aus b) und 1,60 g Triethylamin in 30 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C 1,90 g Thionylchlorid zu und rührt 3 Stunden bei 0°C nach. Anschließend tropft man bei gleicher Temperatur eine Mischung von 2,43 g 2-sec.-Butylanllin und 1,60 g Triethylamin zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 60 ml Wasser isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 4,30 g Rohprodukt, aus dem man nach Umkristallisation aus Cyclohexan 3,50 g des obigen Anliids vom Fp. 126 - 129°C erhält.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 3,25 g 3-Chlorthiophen-2-carbonsäure in 40 ml Dichlormethan gibt man bei 0°C 2,4 g Triethylamin und tropft bei 0 ° C 2,62 g Thionylchlorid zu und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend kühlt man auf 0°C und tropft eine Mischung von 3,28 g 2-iso-Butylanilin und 2,4 g Triethylamin zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 50 ml 8 % Schwefelsäure, 30 ml Wasser, 30 ml 10 % Natriumbicarbonat-Lösung und 30 ml Wasser, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 4,6 g Öl, das nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kiesel mit Cyclohexan-Essigester-Gemisch (99:1) 3,6 g 3-Chlorthiophen-2-carbonsäure-2-isobutylanilin als Öl liefert.

Beispiel 3

15

20

25

30

a) Zu einer Lösung von 1,5 g 2-iso-Butylanilin und 1,0 g Triethylamin in 12 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0 °C 2,5 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäurechlorid (J. Het. Chem. 22, 1621 (1985)). Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser und extrahlert zweimal mit je 70 ml Essigester. Nach Trocknen, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels sowie Anteigen des Rohprodukts mit Diisopropylether isoliert man 2,8 g 2-Chlor-4trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 107 - 108 °C.

b) In eine Lösung von 9,0 g des obigen Produkts und 0,7 g Phenol-4-sulfonsäure (65 %ig) in 100 ml Ethanol werden im Autoklav 30 ml Ammoniak aufgepreßt und bei 120°C 24 Stunden gerührt. Nach Entspannen wird der Austrag filtriert, eingeengt und das Rohprodukt zwischen 300 ml Essigester und 100 ml Wasser verteilt. Aus der organischen Phase isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Losungsmittels 7,0 g 2-Amino-4-trifluormethyl-5-thiazol-carbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 193 - 196.

256-257

Tabelle 1

3	
,	J

	Bei- spiel	R	A	phys. Daten
40	Nr.			[Fp. (°C)]
	1	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	A1	106-107
	2	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	A1	105-108
•	3	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	3-C1-thien-2-yl	Ö 1
45	4	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	3-C1-thien-2-yl	0 1
	5	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	2-NH ₂ -4-CF ₃ -thiazol-5-yl	189-195
	6	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	2-NH ₂ -4-CF ₃ -thiazol-5-yl	193-196
50	7	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	126-129
	8	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	$2-NH_2$, $4-CH_3-thiazol-5-yl$	229-232
	9	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	$2-NH_2$, $4-CH_3-thiazol-5-yl$	219-220

5

55

10

Cyclopentyl

2-NH₂, 4-CH₃-thiazol-5-yl

	Bei- spiel	R	A	phys. Daten
	Nr.			[Fp. (°C)]
5	11	Cyclohexyl	2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl	300-301
	12	Phenyl	2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl	277-278
	13	Cyclopentyl	2-NH ₂ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	208-209
	14	Cyclohexyl	2-NH ₂ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	242-246
10	15	Phenyl	2-NH ₂ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl	214-217
	16	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	137-139
	17	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	158-160
	18	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	121-123
15	19	OCF ₂ CHF ₂	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	114-115
	20	CH ₂ CH (CH ₂ CH ₃) ₂	1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl	91- 93
	21	Cyclopentyl	A1	130-133
	22	Cyclohexyl	Al	126-128
20	23	Phenyl	A1 -	93- 94
	24	Cyclopentyl	3-Cl-thien-2-yl	Ö1
	25	Cyclopent-2-en-1-yl	3-Cl-thien-2-yl	Ŏ1
	26	Cyclohexyl	3-Cl-thien-2-yl	Ŏ1
25	27	Phenyl	3-Cl-thien-2-yl	96- 99
	28	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	3-CH ₃ -thien-2-yl	Õ1
	29	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	3-CH ₃ -thien-2-yl	78- 80
	30	Cyclopentyl	3-CH ₃ -thien-2-yl	ð1
30	31	Cyclohexyl	3-CH ₃ -thien-2-yl	95- 97
	32	Phenyl	3-CH ₃ -thien-2-yl	Ö1
	33	CH (CH ₃) CH ₂ CH ₃	1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl	97-100
	34	CH ₂ CH (CH ₃) ₂	1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl	122-126
35	35	Phenyl	1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl	115-118
	36	Phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	147-148
	37	4-Cl-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	151-153
	38	4-OCH3-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	152-154
40	39	4-F-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	156-157
	40	3-Cl-phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	92- 94
	41	2-CH ₃ -phenyl	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	119-122
	42	CH ₂ CH (C ₂ H ₅) ₂	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	83- 85
45	43	OCF2CHF2	1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl	96- 98
	44	Pheny1	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	158-160
	45	4-C1-phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-y1	165-166
	46	4-OCH ₃ -phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	156-157
50	47	4-F-phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	175-176

Bei- spiel	R	A	phys. Daten
Nr.			[Fp. (°C)]
48	3-Cl-phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	104-106
49	2-CH ₃ -phenyl	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl	137-139

10

5

Beispiele zur biologischen Wirkung:

5 Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

Paprikasämlinge (Sorte: "Neusiedler Ideal Elite") mit 4-5 gut entwickelten Blättern wurden mit einer wäßrigen Suspension [80% Wirkstoff / 20% Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnaß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis einerea besprüht und anschließend 5 Tage bei 22-24 °C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontroll-Pflanzen einen Pilzbefall von 80% auf, während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 2 ,5, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19 und 20 behandelten Pflanzen maximal zu 15% befallen waren.

25

Patentansprüche

1. Carbonsäureanilide der Formel I

30

35

40

in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R C₃-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;
 - C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können;
 - Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthio oder C_1 - C_4 -Halogenalkylthio;
- A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:

50

45

5
$$CH_3$$
 R^1 CH_3 R^1 R^2 CH_3 R^3 R^3 R^3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

in denen die Sübstituenten die folgende Bedeutung haben:

- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- R² Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

20

25

30

35

40

45

- R³ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
- n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt, wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht,
- ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und
 - R3 Methyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
 - R³ Difluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen
 - R3 Chlordifluormethyl bedeutet, wenn
 - R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
 - R³ Trifluormethyl bedeutet, wenn
 - Für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t.-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t.-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.
- 2. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Sübstituenten die folgende Bedeutung haben:
 - R¹ Wasserstoff oder Methyl;
 - R² Halogen oder Methyl;
 - R³ Methyl oder C₁-Halogenalkyl;
 - n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.
- 3. Carbonsaureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Sübstituenten die folgende Bedeutung haben:
 - R1 Wasserstoff oder Methyl;
- 55 R² Chlor oder Methyl;
 - R³ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;
 - n 1 oder 2, wobei die Reste R1 verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II

Hal-CO-A

5

in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III

10

$$\mathbb{Z}^{\mathbb{R}}$$
 NH₂

15

umsetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und inerte Zusatzstoffe.

20

Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren 6. Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 behandelt.

25

Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Verwendung der Verbindungen I gemaß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Botrytis.

30

35

40

45

50



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 93 11 4540

	EINSCHLÄGIG	E DOKUMENTE			
Kategorie		ents mit Angabe, soweit erforderlich.	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL5)	
X D	AND INDUSTRIAL RESE * Ansprüche *	COMMONWEATTH SCIENTIFIC	1,7,8	C07D277/56 C07D231/14 C07D333/38 C07D335/02 A01N43/78	
X	WO-A-91 01311 (MONS * Ansprüche *	SANTO COMPANY)	1,7,8	A01N43/10 A01N43/18 A01N43/56	
X	EP-A-0 371 950 (MON * Ansprüche *	SANTO COMPANY)	1,7,8		
X	FR-A-1 546 183 (UNI *Résumé*	ROYAL INC.)	1,7,8		
X	abstract no. 115750 ABDEL-LATEEF ET AL chemotherapeutic fu activity-chemical s some 4-methyl-5-thi	Columbus, Ohio, US;); 'Systemic and ungicidal etructure relation of azolecarboxylic acid ory screening tests'	1,7,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)	
D er vo	orliegende Recherchenbericht wurd	-/		·	
	Recharchement	Abschlußdatum der Recherche		Prefer	
	DEN HAAG	16. Dezember 1993	. l	iry, J	

RPO FORM LSD CLAR (POSCO)

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derzelben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenilteratur

- E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum wröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 93 11 4540

		E DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebli	ents mit Angabe, soweit erforderi chen Teile		Betrifft Inspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IntCLS)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, 13. April 1981, Col abstract no. 115825 G. A. WHITE ET AL ' fungicides' Seite 187; * Zusammenfassung * & PESTIC. BIOCHEM. Bd. 14, Nr. 1, 198 Seiten 26 - 40	umbus, Ohio, US; of, Thiophene carboxami PHYSIOL	ide 1,	8	
D,X	PESTICIDE BIOCHEMIS Bd. 25, Nr. 2 , Apr Seiten 188 - 204 G.A. WHITE ET AL 'T fungicides' * Seite 188 - Seite	il 1986 , NEW YORK hiophene carboxamic		7,8	
P,D,	WO-A-93 11117 (MONS	SANTO COMPANY)	1,	7,8	
	* Ansprüche *				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
P,X	EP-A-0 545 099 (BAS * Ansprüche * rliegende Recherchenbericht wurd			7,8	
	Recharchenort	Abschlubdstum der Recherc			Prefer
	DEN HAAG	16. Dezember	1993	Hen	ry, J
X : von Y : von and A : tech O : nick	KATEGORIE DER GENANNTEN I besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung wen Verüffentlichung derselben Kate mologischer Hintergrund hutchriftliche Offenbarung schenliteratur	tet E: älteres ä mit einer D: in der A gorie L: aus ande	Patentdokumer B Anmeldedar Lomeldung angern Gründen a	nt, das jedoc um veröffen eführtes Do ngeführtes l	Pheorien oder Grundsätze th erst am oder tilicht worden ist skument Dokument